

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-061372

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl. C23C 4/10  
C23C 4/02

(21)Application number : 09-231580

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1997

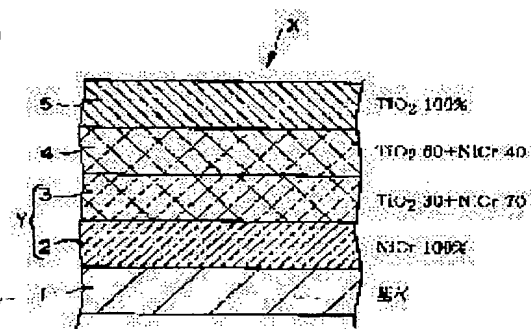
(72)Inventor : KUBOTA NOBUHIKO  
FUJIYOSHI HIRONOBU  
AYABE TSUNEO

## (54) PRODUCTION OF TITANIUM OXIDIZED COATING AND TITANIUM OXIDIZED COATING

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To allow titanium oxidized coating to sufficiently show photocatalytic function, to reduce thermal spraying energy at the time of coating formation and to improve the adhesion of a base material with the titanium oxidized coating by depositing a mixed body of a substrate produced by depositing a substrate material having the shape of metallic particles on a base material to produce a mixed layer and depositing TiO<sub>2</sub> particles on this layer to produce a TiO<sub>2</sub> layer.

**SOLUTION:** For example, a base material 1 of stainless steel is plasma-sprayed in a state that NiCr particles are melted by 100%, and NiCr in a molten state is solidified on the base material 1 to produce a substrate 2 integrated with the base material 1. The substrate 2 is similarly thermal-sprayed with a mixed granule composed of 70 wt.% NiCr and 30% TiO<sub>2</sub> granule, and solidification is executed to produce a lower side mixed layer 3 integrated with the substrate 2. The mixed layer 3 is similarly thermal-sprayed with a mixed body composed of 40% NiCr and 60% TiO<sub>2</sub> granule to produce a similar upper side mixed layer 4. The mixed layer 4 is similarly thermal-sprayed with TiO<sub>2</sub> particles to produce a TiO<sub>2</sub> layer 5.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A method of carrying out thermal spraying of the  $\text{TiO}_2$  particles on the surface of a substrate (1), and producing titanium oxide film (X), comprising:

A process of welding a base sheet and producing a foundation layer (2).

A process of making this foundation layer welding a mixture which mixed a base sheet and  $\text{TiO}_2$  particles, and producing a mixed layer (3, 4).

A process of producing a  $\text{TiO}_2$  layer (5) by making this mixed layer welding  $\text{TiO}_2$  particles.

[Claim 2]A manufacturing method of the titanium oxide film according to claim 1, wherein a foundation layer (2) welds a high base sheet of adhesion and is produced to a substrate (1).

[Claim 3]A manufacturing method of the titanium oxide film according to claim 1 or 2, wherein a  $\text{TiO}_2$  layer (5) welds  $\text{TiO}_2$  particles and is produced.

[Claim 4]A manufacturing method of the titanium oxide film according to claim 1, 2, or 3, wherein a mixed layer (3, 4) welds a mixture of  $\text{TiO}_2$  particles and a base sheet and is produced.

[Claim 5]A manufacturing method of the titanium oxide film according to claim 1, 2, 3, or 4 producing a mixed layer (3, 4) which increases the amount of supply of  $\text{TiO}_2$  particles toward the outermost layer from a substrate (1), and has tilted structure.

[Claim 6]A manufacturing method of the titanium oxide film according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 allotting a n type  $\text{TiO}_2$  grain at least to the outermost layer.

[Claim 7]A titanium oxide film which is produced by the surface of a substrate and has the optical semiconductor characteristic, comprising:

A foundation layer (2) which is produced by substrate (1) at one and welds a base sheet.

it being produced on this foundation layer and mixing a base sheet and  $\text{TiO}_2$  particles — \*\*\*\*\* — a mixed layer (3, 4).

A  $\text{TiO}_2$  layer (5) which was produced on this mixed layer and raised a  $\text{TiO}_2$  particle ratio.

[Claim 8]The titanium oxide film according to claim 7, wherein stainless steel is adopted as a substrate (1).

[Claim 9]The titanium oxide film according to claim 7 or 8, wherein a foundation layer (2) welds NiCr particles and is produced.

[Claim 10]The titanium oxide film according to claim 7, 8, or 9, wherein a mixed layer (3, 4) welds a mixture of  $\text{TiO}_2$  particles and NiCr particles and is produced.

[Claim 11]A titanium oxide film given in 7, 8, 9, or 10, wherein a rate of  $\text{TiO}_2$  particles in a mixed layer (3, 4) is set up increase gradually as it goes to the outermost layer from a substrate (1).

[Claim 12]The titanium oxide film according to claim 7, 8, 9, 10, or 11, wherein n type  $\text{TiO}_2$  particles are allotted to the outermost layer at least.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to highly efficient-ization of a photoelectrical pole function with respect to the manufacturing method of a titanium oxide film, and a titanium oxide film.

[0002]

[Description of the Prior Art]As art relevant to the manufacturing method of a titanium oxide film, and a titanium oxide film, for example, technical example 1: — JP,07-270592,A “nuclear reactor structural material and anticorrosive method for the same”, and technical example 2: — the art which produces a titanium oxide semiconductor layer to the substrate which is a reactor structure at JP,08-201578,A “nuclear reactor structural material and anticorrosive method for the same” is proposed.

[0003]He is trying to produce a titanium oxide film ( $\text{TiO}_2$  film) in the technical example 1 by carrying out thermal spraying of the titanium (Ti) in the intervention atmosphere of oxygen on the surface of a structural material. He is trying to produce to one the  $\text{TiO}_2$  semiconductor layer which has oxygen-deficiency structure in the technical example 2 by performing powder thermal spraying of titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) on the surface of a structural material in reducing atmosphere.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the case of a spraying process, when  $\text{TiO}_2$  particles pass through a melting process at the time of thermal spraying, crystallinity is spoiled and it becomes easy to produce the fall of a photoelectrical pole function. If thermal-spraying energy is made low and the rate of a melting ratio of  $\text{TiO}_2$  particles is made small, the adhesion of a substrate and  $\text{TiO}_2$  particles will fall and the moldability of a  $\text{TiO}_2$  film will become is easy to be spoiled. When a substrate is stainless steel, the adhesion of  $\text{TiO}_2$  and stainless steel is bad and the moldability of a  $\text{TiO}_2$  film gets worse. If it is a nuclear reactor structural material, since a dose of radiation is obtained abundantly, a photocatalyst function can be demonstrated effectively, but in the environment where light volume is not fully obtained, the technical problem that a photocatalyst function cannot be demonstrated effectively is left behind.

[0005]This invention is made in view of such a technical problem, and attains the following purposes.

\*\* Fully demonstrate the photocatalyst function of a titanium oxide film ( $\text{TiO}_2$  film).

\*\* Aim at reduction of the thermal-spraying energy at the time of membrane formation.

\*\* Raise the adhesion of a substrate and a titanium oxide film.

\*\* Improve membrane formation nature to steel materials, and improve the selectivity of a substrate.

[0006]

[Means for Solving the Problem]It is the art which carries out thermal spraying of the  $\text{TiO}_2$  particles on the surface of a substrate, and produces a titanium oxide film, After welding a metal-particles-like base sheet, producing a foundation layer, making a mixture which mixed a base sheet and  $\text{TiO}_2$  particles to this foundation layer weld and producing a mixed layer, Production of a titanium oxide film is completed by making this mixed layer weld  $\text{TiO}_2$  particles, and producing a  $\text{TiO}_2$  layer. To a substrate, a foundation layer welds a high base sheet of adhesion, and is produced. As for a  $\text{TiO}_2$  layer, it is desirable to weld  $\text{TiO}_2$

particles, and for it to be produced and to allot n type  $\text{TiO}_2$  particles at least to the outermost layer. A mixed layer welds a mixture of  $\text{TiO}_2$  particles and a base sheet, and is produced. The amount of supply of  $\text{TiO}_2$  particles is increased toward the outermost layer from a substrate, and a mixed layer which has tilted structure is produced. A titanium oxide film is produced to substrates, such as steel materials, such as stainless steel and carbon steel, and a Ni group alloy, and a base sheet is selected according to a substrate in this case. A rate of  $\text{TiO}_2$  particles in a mixed layer is set up increase gradually or gradually in stepless as it goes to the outermost layer from a substrate. As thermal-spraying art, a plasma spray process, a high velocity flame spraying process, a flame-spraying method, etc. are adopted.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacturing method of a titanium oxide film and one embodiment of a titanium oxide film concerning this invention are described with reference to drawing 1 thru/or drawing 2. in drawing 2 — the numerals X — a substrate and 2 are [ a  $\text{TiO}_2$  layer and Y of a bottom mixed layer and 4 ] tilted structure parts an upper part mixed layer and 5 a foundation layer and 3 a titanium oxide film and 1.

[0008][S1: Substrate] In this one embodiment, stainless steel is chosen as the substrate 1, for example.

[0009][S2: Production [ of a foundation layer ]] As a base sheet for producing the foundation layer 2, as shown in K10 of drawing 1, NiCr particles are selected. This NiCr particle is changed into the state where several to several 10-micrometer thing was adopted, and particle diameter supplied this to plasma spraying equipment, for example, and put on plasma flow, for example, it dissolved 100%, and as shown in K11 of drawing 1, thermal spraying is carried out to the substrate 1. When NiCr of a molten state solidifies on the substrate 1, the ground side mixed layer 2 of one is produced to the substrate 1. Antioxidizing of NiCr grain is made by performing plasma-ization mentioned above under inert gas atmospheres, such as Ar gas and helium gas.

[0010][Production of an S3: bottom mixed layer] If it is in a mixed layer (3, 4) as shown in drawing 2, the tilted structure (tilted structure part Y) which increases gradually is adopted as the rate of  $\text{TiO}_2$  particles goes to the outermost layer from the substrate 1. At the time of production of the bottom mixed layer 3, the  $\text{TiO}_2$  grain indicated to be NiCr shown in K10 of drawing 1 as an admixture to K20 is selected. As for this  $\text{TiO}_2$  grain, several to several 10-micrometer thing is adopted for particle diameter, for example. The mixture (particles) which consists of 70% of the weight of NiCr particles and 30% of the weight of  $\text{TiO}_2$  particles is formed, and this is supplied to plasma spraying equipment, and it puts on plasma flow, and changes into the state where it dissolved 100% also here, and as shown in K12 and K21 of drawing 1, thermal spraying is carried out to the foundation layer 2. When the mixture of a molten state solidifies on the foundation layer 2, the bottom mixed layer (mixed layer) 3 of one is produced to the foundation layer 2.

[0011][Production of S4: upper part mixed layer] At the time of production of the upper part mixed layer 4, NiCr of K10 and the  $\text{TiO}_2$  grain of K20 which are shown in drawing 1 are selected like S3 as an admixture.

The mixture (particles) which consists of 40% of the weight of NiCr particles and 60% of the weight of  $\text{TiO}_2$  particles is formed, and this is supplied to plasma spraying equipment, and it puts on plasma flow, and changes into the state where it dissolved 100%, and as shown in K13 and K22 of drawing 1, thermal spraying is carried out to the bottom mixed layer 3. When the mixture of a molten state solidifies on the bottom mixed layer 3, the upper part mixed layer (mixed layer) 4 of one is produced to the bottom mixed layer 3. At the time of production of the tilted structure part Y (mixed layers 3 and 4), antioxidantizing of a mixture is made by carrying out under inert gas atmospheres, such as Ar gas and helium gas, like S2.

[0012][Production of an S5:  $\text{TiO}_2$  layer] At the time of production of the  $\text{TiO}_2$  layer 5, 100% of  $\text{TiO}_2$  particles shown in K20 of drawing 1 are selected. Although particle diameter is made into several to several 10-micrometer thing like the  $\text{TiO}_2$  particles mentioned above, this NiCr particle, N type  $\text{TiO}_2$  which has a semiconductor characteristic especially is adopted, this is supplied to plasma spraying equipment and it puts on plasma flow, and as shown in K23 of drawing 1, upper part mixed layer 4 thermal spraying is carried out. In this case, thermal-spraying temperature etc. are lowered (making thermal-spraying energy low), and

many n type  $\text{TiO}_2$  particles in the state of the  $\text{TiO}_2$  layer 5 where particle shape was secured at least in the outermost layer are allotted. At the time of production of the  $\text{TiO}_2$  layer 5, antioxidizing of  $\text{TiO}_2$  particles is made by carrying out under inert gas atmospheres, such as Ar gas and helium gas, like S2 – S4.

[0013][S6: $\text{TiO}_2$ -metal inclination material] Thus, after producing the foundation layer 2 to the substrate 1, the titanium oxide film X which has the tilted structure part Y as shown in drawing 2 is produced by increasing gradually the rate that the  $\text{TiO}_2$  particles mixed by the mixture occupy, and producing a mixed layer (3, 4).

[0014]Drawing 3 is an X-ray diffraction chart of the titanium oxide film shown in drawing 2.

[0015]Examination of the diffraction result of an X-ray diffraction chart will admit being mostly in agreement also in that [ rutile type  $\text{TiO}_2$  ] of a comparison object. That is, if a foundation layer is made to be placed between substrates, a tilted structure part is produced, and a  $\text{TiO}_2$  layer is produced so that it may be in the state where the ratio of  $\text{TiO}_2$  particles was most raised in the outermost layer of a titanium oxide film, Granular shape will remain in the very good state by lowering thermal-spraying temperature when it comes to [ both ]  $\text{TiO}_2$  100%.

[0016][Other embodiments]

(a) Use what is called MCrAlY (Fe, Co, nickel+CrAlY alloy) as a base sheet.

(b) Set up the rate of the  $\text{TiO}_2$  particles in the mixed layers 3 and 4 to increase gradually in stepless as you go to the outermost layer from a substrate.

(c) All or a part of making process of a titanium oxide film should be performed by a plasma metal spray, high velocity flame thermal spraying, etc.

[0017]

[Effect of the Invention]According to the manufacturing method of a titanium oxide film and titanium oxide film concerning this invention, the following effects are done so.

(1) At the time of production of a titanium oxide film, by enlarging the ratio of  $\text{TiO}_2$  particles toward the outermost layer, the crystallinity of  $\text{TiO}_2$  particles can be secured and a photocatalyst function can fully be demonstrated.

(2) The adhesion of a substrate and a titanium oxide film can be raised by making the foundation layer placed between substrates, increasing the rate of  $\text{TiO}_2$  particles gradually in gradual or stepless, and carrying out thermal spraying of the  $\text{TiO}_2$  layer on this foundation layer.

(3) By making a tilted structure part intervene at the time of production of a titanium oxide film, it becomes possible to produce the outermost layer at low temperature, and reduction of the thermal-spraying energy at the time of membrane formation of a titanium oxide film can be aimed at.

(4) The membrane formation nature to a substrate and the selectivity of a substrate can be improved by this making the good foundation layer of adhesion placed between substrates, and welding a tilted structure part.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a flow chart which shows one embodiment of the manufacturing method of the titanium oxide film concerning this invention.

[Drawing 2]It is a right sectional view showing one embodiment of the manufacturing method of the titanium oxide film concerning this invention.

[Drawing 3]It is an X ray chart of the titanium oxide film shown in drawing 2.

[Description of Notations]

X Titanium oxide film

1 Substrate

2 Foundation layer

3 Bottom mixed layer (mixed layer)

4 Upper part mixed layer (mixed layer)

5 TiO<sub>2</sub> layer

Y Tilted structure part

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

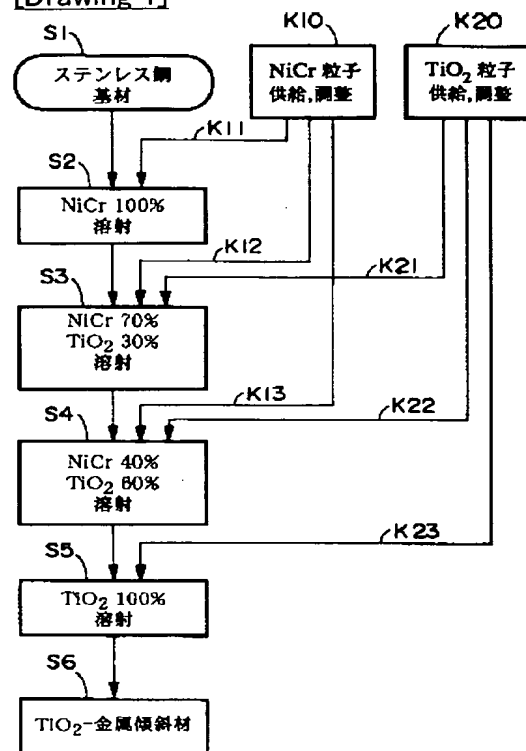
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

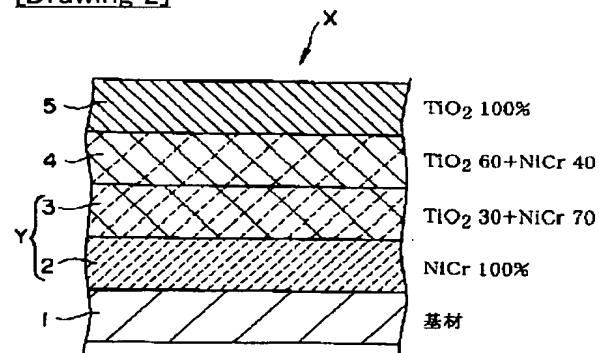
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]

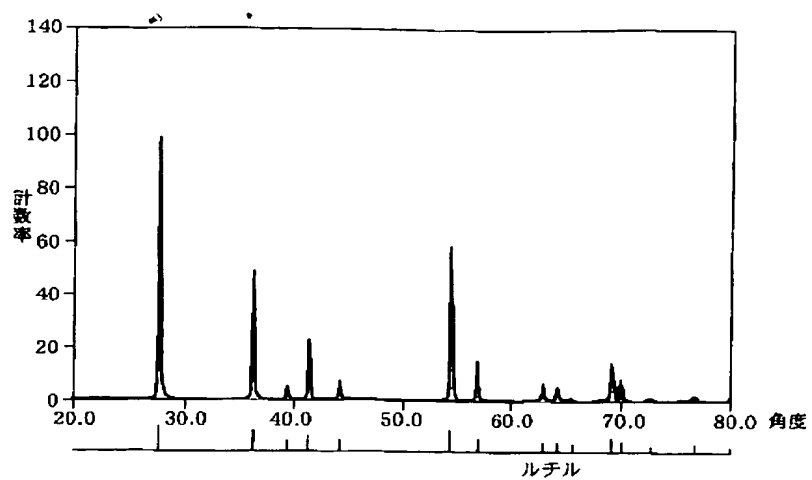


[Drawing 2]



[Drawing 3]





---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-61372

(43)公開日 平成11年(1999) 3 月 5 日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 3 C 4/10  
4/02

識別記号

F I

C 2 3 C 4/10  
4/02

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-231580

(22)出願日 平成9年(1997) 8 月27日

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社  
東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(72)発明者 久保田 伸彦

神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石  
川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 藤吉 裕信

神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石  
川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 綾部 統夫

神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石  
川島播磨重工業株式会社技術研究所内

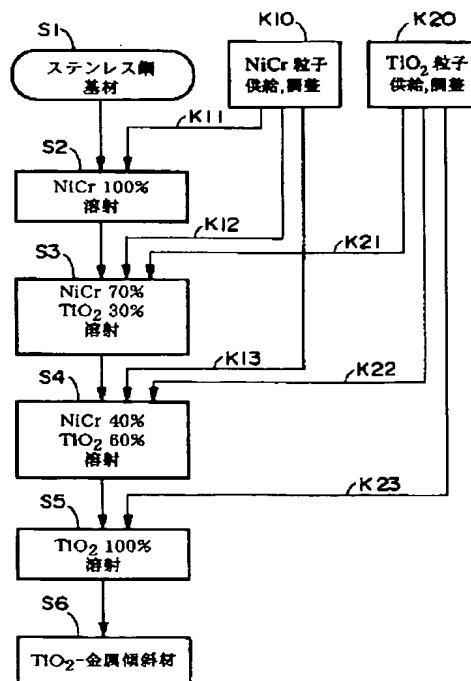
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 チタン酸化膜の作製方法およびチタン酸化膜

(57)【要約】

【課題】 基材とチタン酸化膜との密着性を向上させ、成膜時の溶射エネルギーの低減を図るとともに、基材の選択性を高めて、チタン酸化膜の光触媒機能を充分に発揮させる。

【解決手段】 基材に下地材を溶着して下地層を作製する工程と、該下地層に下地材と  $\text{TiO}_2$  粒子とを混合した混合体を溶着させて混合層を作製する工程と、該混合層に  $\text{TiO}_2$  粒子を溶着させることにより  $\text{TiO}_2$  層を作製する工程とを有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $TiO_2$  粒子を基材 (1) の表面に溶射してチタン酸化膜 (X) を作製する方法であって、基材に下地材を溶着して下地層 (2) を作製する工程と、該下地層に下地材と  $TiO_2$  粒子とを混合した混合体を溶着させて混合層 (3, 4) を作製する工程と、該混合層に  $TiO_2$  粒子を溶着させることにより  $TiO_2$  層 (5) を作製する工程とを有することを特徴とするチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 2】 下地層 (2) が、基材 (1) に対して密着性の高い下地材を溶着して作製されることを特徴とする請求項 1 記載のチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 3】  $TiO_2$  層 (5) が、 $TiO_2$  粒子を溶着して作製されることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 4】 混合層 (3, 4) が、 $TiO_2$  粒子と下地材との混合体を溶着して作製されることを特徴とする請求項 1, 2 または 3 記載のチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 5】 基材 (1) から最外層に向かって  $TiO_2$  粒子の供給量を多くして傾斜構造を有する混合層 (3, 4) を作製することを特徴とする請求項 1, 2, 3 または 4 記載のチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 6】 少なくとも最外層に n 型の  $TiO_2$  粒を配することを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4 または 5 記載のチタン酸化膜の作製方法。

【請求項 7】 基材の表面に作製され光半導体特性を有するチタン酸化膜であって、基材 (1) に一体に作製され下地材を溶着してなる下地層 (2) と、該下地層の上に作製され下地材と  $TiO_2$  粒子とを混合し溶着してなる混合層 (3, 4) と、該混合層の上に作製され  $TiO_2$  粒子比率を高めた  $TiO_2$  層 (5) とを具備することを特徴とするチタン酸化膜。

【請求項 8】 基材 (1) としてステンレス鋼が採用されることを特徴とする請求項 7 記載のチタン酸化膜。

【請求項 9】 下地層 (2) が  $NiCr$  粒子を溶着して作製されることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のチタン酸化膜。

【請求項 10】 混合層 (3, 4) が、 $TiO_2$  粒子と  $NiCr$  粒子との混合体を溶着して作製されることを特徴とする請求項 7, 8 または 9 記載のチタン酸化膜。

【請求項 11】 混合層 (3, 4) における  $TiO_2$  粒子の割合が、基材 (1) から最外層に行くにしたがって、漸次多くなるように設定されることを特徴とする請求項 7, 8, 9 または 10 記載のチタン酸化膜。

【請求項 12】 少なくとも最外層に n 型  $TiO_2$  粒子が配されることを特徴とする請求項 7, 8, 9, 10 または 11 記載のチタン酸化膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、チタン酸化膜の作

製方法およびチタン酸化膜に係わり、光電極機能の高性能化に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 チタン酸化膜の作製方法およびチタン酸化膜に関連する技術として、例えば、技術例 1：特開平 07-270592 号公報「原子炉構造材及びその防食方法」、技術例 2：特開平 08-201578 号公報「原子炉構造材及びその防食方法」に、原子炉構造物である基材にチタン酸化物半導体層を作製する技術が提案されている。

【0003】 技術例 1 では、構造材の表面に酸素の介在雰囲気中でチタン (Ti) を溶射することによりチタン酸化膜 ( $TiO_2$  膜) を作製するようにしている。技術例 2 では、還元雰囲気中で構造材の表面にチタン酸化物 ( $TiO_2$ ) の粉末溶射を行うことにより、酸素欠損構造を有する  $TiO_2$  半導体層を一体に作製するようにしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、溶射法の場合には、溶射時に  $TiO_2$  粒子が熔融過程を経ることによって結晶性が損なわれ、光電極機能の低下が生じ易くなる。溶射エネルギーを低くして  $TiO_2$  粒子の溶解比率を小さくすると、基材と  $TiO_2$  粒子との密着性が低下してしまい、 $TiO_2$  膜の成形性が損なわれ易くなる。また、基材がステンレス鋼の場合には、 $TiO_2$  とステンレス鋼との密着性が悪く、 $TiO_2$  膜の成形性が悪化する。さらに、原子炉構造材であれば、放射線量が豊富に得られるため、光触媒機能を効果的に発揮させることができるが、光量が十分に得られない環境では、光触媒機能を効果的に発揮させることができないという課題が残される。

【0005】 本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、以下の目的を達成するものである。

① チタン酸化膜 ( $TiO_2$  膜) の光触媒機能を十分に発揮させること。

② 成膜時の溶射エネルギーの低減を図ること。

③ 基材とチタン酸化膜との密着性を向上させること。

④ 鋼材に対する成膜性を良くし、基材の選択性を高めること。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】  $TiO_2$  粒子を基材の表面に溶射してチタン酸化膜を作製する技術であり、基材に金属粒子状の下地材を溶着して下地層を作製し、該下地層に下地材と  $TiO_2$  粒子とを混合した混合体を溶着させて混合層を作製した後、該混合層に  $TiO_2$  粒子を溶着させて  $TiO_2$  層を作製することにより、チタン酸化膜の作製を完成させる。下地層は、基材に対して密着性の高い下地材を溶着して作製される。 $TiO_2$  層は、 $TiO_2$  粒子を溶着して作製され、少なくとも最外層に n 型の  $TiO_2$  粒子を配することが望ましい。混合層

は、 $TiO_2$  粒子と下地材との混合体を溶着して作製される。基材から最外層に向かって  $TiO_2$  粒子の供給量を多くして、傾斜構造を有する混合層を作製する。チタン酸化膜は、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼材、Ni 合金等の基材に対して作製され、この際に下地材が基材に合わせて選定される。混合層における  $TiO_2$  粒子の割合は、基材から最外層に行くにしたがって、段階的にあるいは無段階的に漸次多くなるように設定される。溶射技術として、プラズマ溶射法、高速フレイム溶射法、フレイム溶射法等が採用される。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るチタン酸化膜の作製方法およびチタン酸化膜の一実施形態について、図1ないし図2を参照して説明する。図2において、符号Xはチタン酸化膜、1は基材、2は下地層、3は下側混合層、4は上側混合層、5は  $TiO_2$  層、Yは傾斜構造部である。

【0008】【S1：基材】該一実施形態では基材1として、例えばステンレス鋼が選択される。

【0009】【S2：下地層の作製】下地層2を作製するための下地材として、図1のK10に示すように、NiCr 粒子が選定される。該NiCr 粒子は、例えば粒径が数 $\mu m$ から数10 $\mu m$ のものが採用され、これをプラズマ溶射装置に供給してプラズマ流に乗せ、例えば100%溶解した状態にして、図1のK11に示すように、基材1に溶射する。基材1の上で熔融状態のNiCr が凝固することにより、基材1に対して一体の下地側混合層2が作製される。なお、上述したプラズマ化を、Ar ガスやHe ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことにより、NiCr 粒体の酸化防止がなされる。

【0010】【S3：下側混合層の作製】図2に示すように、混合層(3、4)にあつては、 $TiO_2$  粒子の割合が基材1から最外層に行くにしたがって段階的に漸次多くなる傾斜構造(傾斜構造部Y)が採用される。下側混合層3の作製時には、混合材として図1のK10に示すNiCr とK20に示す  $TiO_2$  粒体とが選定される。該  $TiO_2$  粒体は、例えば、粒径が数 $\mu m$ から数10 $\mu m$ のものが採用される。70重量%のNiCr 粒子と30重量%の  $TiO_2$  粒子とからなる混合体(粒子)を形成して、これをプラズマ溶射装置に供給してプラズマ流に乗せ、ここでも100%溶解した状態にして、図1のK12およびK21に示すように、下地層2に溶射する。下地層2の上で熔融状態の混合体が凝固することにより、下地層2に対して一体の下側混合層(混合層)3が作製される。

【0011】【S4：上側混合層の作製】上側混合層4の作製時には、混合材としてS3と同様に、図1に示すK10のNiCr とK20の  $TiO_2$  粒体とが選定される。40重量%のNiCr 粒子と60重量%の  $TiO_2$  粒子とからなる混合体(粒子)を形成し、これをプラズ

マ溶射装置に供給してプラズマ流に乗せ、100%溶解した状態にして、図1のK13およびK22に示すように、下側混合層3に溶射する。下側混合層3の上で熔融状態の混合体が凝固することにより、下側混合層3に対して一体の上側混合層(混合層)4が作製される。なお、傾斜構造部Y(混合層3、4)の作製時においても、S2と同様にAr ガスやHe ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことにより、混合体の酸化防止がなされる。

【0012】【S5： $TiO_2$  層の作製】 $TiO_2$  層5の作製時に、図1のK20に示す100%の  $TiO_2$  粒子が選定される。該NiCr 粒子は、上述した  $TiO_2$  粒子と同様に粒径が数 $\mu m$ から数10 $\mu m$ のものとされるが、特に、半導体特性を有するn型  $TiO_2$  が採用され、これをプラズマ溶射装置に供給してプラズマ流に乗せ、図1のK23に示すように、上側混合層4溶射する。この際に、溶射温度等を下げて(溶射エネルギーを低くして)、 $TiO_2$  層5の少なくとも最外層においては、粒子形状を確保した状態のn型  $TiO_2$  粒子が多く配されるようにする。なお、 $TiO_2$  層5の作製時においても、S2～S4と同様にAr ガスやHe ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことにより、 $TiO_2$  粒子の酸化防止がなされる。

【0013】【S6： $TiO_2$  -金属傾斜材】このように、基材1に下地層2を作製した後、混合体に混合される  $TiO_2$  粒子の占める割合を徐々に増やして混合層(3、4)を作製することにより、図2に示すように傾斜構造部Yを有するチタン酸化膜Xが作製される。

【0014】図3は、図2に示したチタン酸化膜のX線回折チャートである。

【0015】X線回折チャートの回折結果を検討すると、比較対象のルチル型  $TiO_2$  のもとほぼ一致しているのが認められる。つまり、基材に下地層を介在させて傾斜構造部を作製し、チタン酸化膜の最外層において  $TiO_2$  粒子の比率が最も高められた状態となるように  $TiO_2$  層を作製すると、 $TiO_2$  100%となるとともに、溶射温度を下げるることにより、粒状形状が、極めて良好な状態で残存することになる。

#### 【0016】【他の実施の形態】

(a) 下地材として、いわゆるMCrAlY (Fe, Co, Ni+CrAlY合金)を使用すること。

(b) 混合層3、4における  $TiO_2$  粒子の割合を基材から最外層に行くにしたがって、無段階的に漸次多くなるように設定すること。

(c) チタン酸化膜の作製工程の全部または一部が、プラズマ溶射、高速フレイム溶射等により行なわれること。

#### 【0017】

【発明の効果】本発明に係るチタン酸化膜の作製方法およびチタン酸化膜によれば、以下の効果を奏する。

(1) チタン酸化膜の作製時において、最外層に向かって  $\text{TiO}_2$  粒子の比率を大きくすることにより、 $\text{TiO}_2$  粒子の結晶性を確保して、光触媒機能を十分に発揮させることができる。

(2) 基材に下地層を介在させておき、この下地層の上に、 $\text{TiO}_2$  粒子の割合を、段階的あるいは無段階的に漸次多くして  $\text{TiO}_2$  層を溶射することにより、基材とチタン酸化膜との密着性を向上させることができる。

(3) チタン酸化膜の作製時に傾斜構造部を介在させることにより、最外層の作製を低温で行うことが可能となり、チタン酸化膜の成膜時における溶射エネルギーの低減を図ることができる。

(4) 基材に密着性の良い下地層を介在させ、該下地材に傾斜構造部を溶着することにより、基材に対する成膜性および基材の選択性を高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わるチタン酸化膜の作製方法の一実施形態を示すフローチャートである。

【図 2】 本発明に係わるチタン酸化膜の作製方法の一実施形態を示す正断面図である。

【図 3】 図 2 に示すチタン酸化膜の X 線チャートである。

#### 【符号の説明】

X チタン酸化膜

1 基材

2 下地層

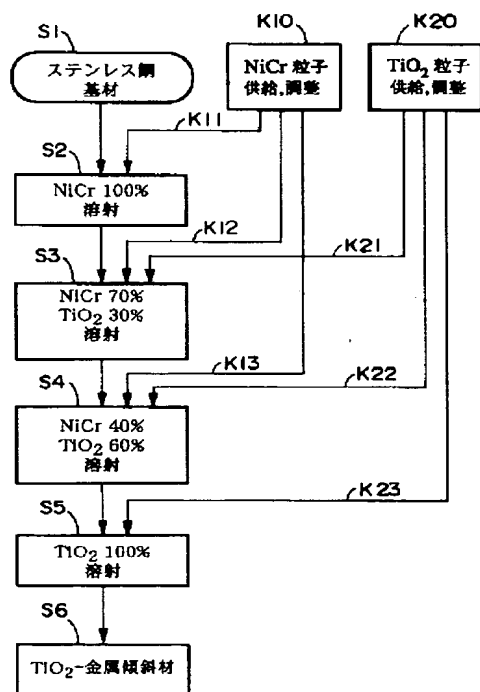
3 下側混合層（混合層）

4 上側混合層（混合層）

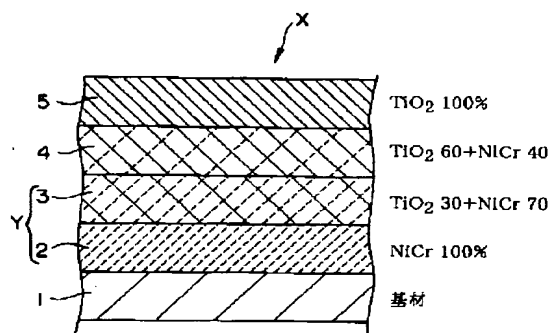
5  $\text{TiO}_2$  層

Y 傾斜構造部

【図 1】



【図 2】



【図 3】

